

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09071691 A**

(43) Date of publication of application: **18.03.97**

(51) Int. Cl

**C08L 23/10**  
**B29C 45/00**  
**B60K 37/00**  
**C08K 3/00**  
**// B29K 23:00**

(21) Application number: **07230360**

(22) Date of filing: **07.09.95**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **TOMOMATSU RYUZO**  
**JIIYUNKE NAONORI**  
**KIJIMA MASATO**  
**IIDA MAKOTO**

(54) **POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION FOR  
INTERIOR AUTOMOTIVE TRIM AND INTERIOR  
AUTOMOTIVE TRIM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an interior automotive trim such as instrument panel and door panel, having good appearance especially at the weld part and low gloss on a grain surface to enable the use without coating and enabling the control of the balance of impact resistance, rigidity, etc.

**SOLUTION:** The objective interior automotive trim is produced by the injection molding of a polypropylene resin composition composed of (A) 50-100wt.% of a composition containing a crystalline polypropylene polymer which can be fractionated by temperature-raising fractionation into (a) a fraction soluble in o-dichlorobenzene(ODCB) at 30°C, (b) a fraction soluble in ODCB at 30-105°C and (c) a fraction insoluble in ODCB at 105°C, wherein the intrinsic

viscosity  $[\eta]$  of the component (a) is 2.0-10dL/g or over, the relaxation time  $\tau$  of the component (c) is 0.01-0.35sec, the molecular weight distribution index (PDI) is 1-18, the weight ratio of (b)/[(b)+(c)] is 0-0.20 and the weight ratio of (a)/[(a)+(b)+(c)] is 0.03-0.35 and (B) 50-0wt.% of an inorganic filler.

**COPYRIGHT: (C)1997,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71691

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	K D Y		C 0 8 L 23/10	K D Y
B 2 9 C 45/00		9543-4F	B 2 9 C 45/00	
B 6 0 K 37/00			B 6 0 K 37/00	A
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
// B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-230360

(22) 出願日 平成7年(1995)9月7日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 友松 龍蔵

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(72) 発明者 順毛 直憲

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(72) 発明者 木島 正人

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物および自動車用内装部材

## (57) 【要約】

【課題】 外観性能、特にウエルド外観が良好で、かつシボ面における光沢度が低く無塗装化が可能で、耐衝撃性、剛性などのバランスの制御が可能であるインストールメントパネル、ドアパネル等の自動車用内装部材を提供する。

【解決手段】 (A) 昇温分別法において、(イ) 30℃のo-ジクロロベンゼン(ODCB)可溶分、(ロ) 30℃より高く105℃以下のODCB可溶分及び

(ハ) 105℃のODCB不溶分に分別され、かつ

(イ) 成分の極限粘度 $[\eta]$ が2.0~10デシリットル/g以上であり、(ハ) 成分の緩和時間 $\tau$ が0.01~0.35秒で、分子量分布指数(PDI)が1~18であって、(ロ) 成分量/[ (ロ) 成分量+ (ハ) 成分量] 重量比が0~0.20、(イ) 成分量/[ (イ) 成分量+

(ロ) 成分量+ (ハ) 成分量] 重量比が0.03~0.35である結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物50~100重量%と、(B) 無機充填剤50~0重量%とからなるポリプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる自動車用内装部材である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) *o*-ジクロロベンゼンを用いた昇温分別法において、(イ) 30℃の*o*-ジクロロベンゼン可溶分、(ロ) 30℃より高く105℃以下の*o*-ジクロロベンゼン可溶分及び(ハ) 105℃の*o*-ジクロロベンゼン不溶分に分別することができ、かつ(1)

(イ) 成分の極限粘度 $[\eta]$  (135℃、デカリン中) が2.0~10デシリットル/gであり、(2) (ハ) 成分が、熔融粘弾性測定から得られる角周波数 $\omega$ が $10^\circ/\text{sec}$ での緩和時間 $\tau$ が0.01~0.35秒であって、  
10 熔融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率 $(G')$  が $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_1$ 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_2$ としたとき、 $\omega_2/10\omega_1$ で表される分子量分布指数(PDI)が1~18であり、さらに、(3) (ロ) 成分量/[ (ロ) 成分量+ (ハ) 成分量] 重量比が0~0.20であって、及び  
(4) (イ) 成分量/[ (イ) 成分量+ (ロ) 成分量+ (ハ) 成分量] 重量比が0.03~0.35である結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物50~100重量%と、(B) 無機充填剤50~0重量%とからなる自動車  
10 内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物がプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物である請求項 1 記載の自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物が、結晶性ポリプロピレン樹脂および/またはプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物100重量部に対して、熱可塑性のエラストマー類および/またはポリエチレン系樹脂類を0.1~50重量部含有  
30 させたものである請求項 1 記載の自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 無機充填剤の含有量が40~5重量%である請求項 1、2または3記載の自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2、3または4記載の自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる自動車用内装部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物および自動車用内装部材に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性と剛性のバランスに優れる上、特にウェルド外観などの外観性能が良好で、かつ低光沢性を有し、艶消し塗装の省略化が可能な成形材料としてシボ付きであるインストルメントパネル、トリム等の自動車用内装部材の製造に用いられる組成物および該組成物を射出成形してなる自動車用内装部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン系樹脂は、加工性、耐薬品性、耐候性、電気特性などに優れていることから、汎用樹脂として、自動車部品、家電製品、OA機器をはじめ、各種の射出成形品、ブロー成形品、真空・圧空成形品、フィルム、シートなどの分野において幅広く用いられている。ところで、自動車の内装部品、特に剛性が要求されるインストルメントパネルには、通常補強材としてのフィラーが混入されたポリプロピレン系樹脂が用いられている。しかしながら、フィラーが混入されたポリ  
10 プロピレン系樹脂においては、従来、ウェルド外観が不十分であるという問題があった。また、このインストルメントパネルは、自動車の運転席の前に位置するため、太陽光が反射して事故が起きないように、低光沢性の材料が要求されるが、これまで、材料自体が十分に低光沢性を有するものは見出されていない。したがって、インストルメントパネルにおいては、全面あるいは部分的  
(ウェルド部)に艶消し塗装を施して、上記問題に対処しているのが実状であり、このため、コストが高つくのを免れなかった。

20 【0003】 ポリプロピレン系樹脂組成物については、最近、結晶性プロピレン系共重合体とポリエチレンとエチレン-プロピレン系共重合ゴムとタルクとから構成された自動車バンパー用熱可塑性樹脂組成物(特開平7-149969号公報)、多段重合で得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体とポリオレフィン系ゴムとを含む熱可塑性樹脂組成物(特開平7-149998号公報)、多段重合で得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体とエチレン-プロピレン系共重合ゴムとポリオレフィンとタルクとを含有するポリオレフィン組成物(特開平7-149997号公報)が提案されている。しかしながら、これらの組成物は、いずれも強度、成形性及び塗装性の改良を目的としたものであって、ウェルド外観及び低光沢性については満足しうるものではなく、自動車用内装部材への適用には限界がある。また、低光沢性を有する組成物としては、プロピレン重合体と、部分的に架橋した熱可塑性エラストマーやエチレン-プロピレン-共役ジエンターポリマーとからなるポリオレフィン組成物(特開平7-157607号公報)、変性オレフィン系樹脂およびゲル化剤を配合した組成物(特開平6-192509号公報)が提案されている。しかしながら、これらの組成物は、低光沢性はある程度達成されているものの、まだ充分ではなく、またゲル化や架橋手段を採用するものであり、均一性や表面外観、再生使用の困難性等別の問題点を有している。他方、プロピレンの単独重合体の結晶ラメラの厚みを特定したプロピレン-エチレンブロック共重合体と特定のゴム、ポリエチレン、タルクとからなる組成物(特開平7-53843号公報)が提案されている。しかしながら、その実施例、比較例からその低光沢性に差は見られず、  
50 ラメラの厚みと光沢の間に特別な関係があることを示し

てはいない。また、低光沢性の程度も十分なものではない。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、耐衝撃性と剛性のバランスに優れる上、ウエルド外観などの外観性能が良好で、かつ低光沢性を有し、艶消し塗装の省略化が可能な、例えば耐候性を付与するために艶消し塗装が施されているABS樹脂の代替も可能なインストルメントパネルなどの自動車内装部材用のポリプロピレン系樹脂組成物および自動車用内装部材を提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する自動車内装部材用のポリプロピレン系樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、昇温分別法により分別される各成分が特定の比率及び性状を有する結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物、あるいは該組成物と、無機充填剤とを特定の割合で含有するポリプロピレン系樹脂組成物により、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は(A)  $\alpha$ -ジクロロベンゼンを用いた昇温分別法において、(イ) 30℃の $\alpha$ -ジクロロベンゼン可溶分、(ロ) 30℃より高く105℃以下の $\alpha$ -ジクロロベンゼン可溶分及び(ハ) 105℃の $\alpha$ -ジクロロベンゼン不溶分に分別することができ、かつ(1) (イ)成分の極限粘度 $[\eta]$  (135℃、デカリン中)が2.0~10デシリットル/gであり、(2) (ハ)成分が、熔融粘弾性測定から得られる角周波数 $\omega$ が $10^\circ/\text{sec}$ での緩和時間 $\tau$ が0.01~0.35秒であって、熔融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率( $G'$ )が $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_1$ 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_2$ としたとき、 $\omega_2/10\omega_1$ で表される分子量分布指数(PDI)が1~18であり、さらに、(3) (ロ)成分量/[(ロ)成分量+(ハ)成分量]重量比が0~0.20であって、及び(4) (イ)成分量/[(イ)成分量+(ロ)成分量+(ハ)成分量]重量比が0.03~0.35である結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物50~100重量%と、(B)無機充填剤50~0重量%とからなる自動車内装部材用ポリプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物において、(A)成分として用いられる結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物は、昇温分別法により、(イ) 30℃の $\alpha$ -ジクロロベンゼン(ODCB)可溶分、(ロ) 30℃より高く105℃以下のODCB可溶分及び(ハ) 105℃のODCB不溶分に分別される。なお、この昇温分別法は、以下に示す方法により実施される。すなわち、試料20gをODCB 300ミリリットルに加え、

約150℃で完全に溶解したのち、この溶液をシリカゲルカラム(径100mm、高さ300mm)に注入し、5℃/時間の速度で23℃まで降温する。次いで30℃まで昇温し、温度が一定となったところで30℃のODCB可溶分〔(イ)成分〕を取り出し分離する。次いで、ODCBを5ミリリットル/分で流しながら105℃に昇温して、温度が一定となったところで、ポリマーを溶出させ、5倍容量のアセトン中に再沈殿させてポリマーを回収し、30℃より高く105℃以下のODCB可溶分〔(ロ)成分〕とする。次に、ODCBを5ミリリットル/分で流しながら135℃まで昇温し、ポリマーを完全に溶出させたのち、5倍容量のアセトン中に再沈殿させてポリマーを回収し、105℃のODCB不溶分〔(ハ)成分〕とする。上記(イ)成分は、主として非晶性ポリマー成分、特に熱可塑性のエラストマー成分を示し、このエラストマー成分としては、例えば、プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物中のエチレンと他の $\alpha$ -オレフィン(例えばプロピレンなど)とのランダム共重合体が挙げられる。この共重合体中のエチレン単位含有量は、通常25~60重量%、好ましくは35~50重量%である。またこの(イ)成分のエラストマーとしては、これらに限定されるものではなく、一般にエラストマーとして常用されている、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体エラストマー、水素添加エチレン- $\alpha$ -オレフィン-ジエン共重合体エラストマー、水素添加スチレン-ジエン共重合体エラストマーあるいはこれら二種以上の混合物であってもよい。また(ロ)成分としては、特に制限はないが通常低結晶性のポリプロピレン系樹脂やポリエチレン系樹脂などが挙げられる。さらに、(ハ)成分は主として結晶性ポリプロピレン系樹脂成分を示し、この結晶性ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンの単独重合体であってもよく、またプロピレンと2重量%以下のエチレンなどの他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0007】本発明においては、上記(イ)成分の極限粘度 $[\eta]$  (135℃、デカリン中)が2.0~10デシリットル/gである。この $[\eta]$ が2.0デシリットル/g未満では得られる成形品はウエルド外観が悪く、かつシボ面での低光沢性が不充分である。また、 $[\eta]$ が10デシリットル/gを超えるとフローマークが発生するなど成形性が低下する。ウエルド外観、シボ面での低光沢性及び成形性などの面から、好ましい $[\eta]$ は2.2~9.0デシリットル/gであり、特に2.4~8.0デシリットル/gが好適である。また、上記(ハ)成分は、熔融粘弾性測定から得られる角周波数 $\omega$ が $10^\circ/\text{sec}$ での緩和時間 $\tau$ が0.01~0.35秒である。この緩和時間 $\tau$ が0.35秒を超えると得られる成形品はウエルド外観が不良となり、かつシボ面での低光沢性が不充分である上、色ムラが発生しやすくなる。外観及びシボ面での低光沢性などの面から、好ましい緩和時間 $\tau$ は0.02~0.

3.0秒であり、特に0.02~0.25秒が好適である。なお、この緩和時間 $\tau$ はレオメトリックス社製システム4〔回転型レオメーター、コーンプレート(25mm $\phi$ )、コーンアングル:0.1ラジアン〕を用い、温度175℃において角周波数 $\omega=10^\circ/\text{sec}$ で正弦的な剪断歪みを加え、貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ とから、関係式 $G'/\omega G''$ を用いて算出した値である。

【0008】また、この(ハ)成分は、熔融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率( $G'$ )が $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_1$ 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような角周波数を $\omega_2$ としたとき、 $\omega_2/10\omega_1$ で表される分子量分布指数(PDI)が1~18である。このPDIが18を超えると得られる成形品はウェルド外観が不良となり、かつシボ面での低光沢性が不充分である上、色ムラが発生しやすくなる、外観及び低光沢性などの面から、好ましい分子量分布指数(PDI)は2~16であり、特に2~14が好適である。なお、このPDIは、測定機器としてレオメトリックス社製システム4〔回転型レオメーター、コーンプレート(25mm $\phi$ )、コーンアングル:0.1ラジアン〕を用い、測定条件:175℃、歪30%で測定を行い求めた。

【0009】さらに、この(ハ)成分のアイソタクチックペンタッド分率は、通常91%以上である。この分率が91%未満では剛性が不充分であって、低比重化(フィラー含有量の低減)が困難となる。剛性の点から、好ましいアイソタクチックペンタッド分率は93%以上であり、特に94%以上が好適である。このアイソタクチックペンタッド分率は、プロピレン重合体の分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、「マクロモレキュルズ(Macromolecules)」第8巻、第687ページ(1975年)に記載の方法に従って測定することができる。

【0010】本発明においては、該アイソタクチックペンタッド分率は、日本電子(株)製のJNM-EX400型NMR装置を用い、試料溶媒1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン $d_6=9/1$ 、測定温度130℃、積算回数4,000回、パルス角度45°、パルス間隔4secの条件で、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定を行い、求めた値である。この昇温分別法における各成分の割合については、(ロ)成分量/[(ロ)成分量+(ハ)成分量]重量比が0~0.20の範囲にある。この重量比が0.20を超えると得られる成形品のウェルド外観が不良となり、かつシボ面での低光沢性が不充分である上、フローマークや色むらが発生しやすくなる。外観及びシボ面での低光沢性などの面から、好ましい(ロ)成分/

[(ロ)成分量+(ハ)成分量]重量比は0~0.15の範囲であり、特に0~0.12の範囲が好適である。また、(イ)成分量/[(イ)成分量+(ロ)成分量+(ハ)成分量]重量比は0.03~0.35の範囲である。この重量比が0.03未満では得られる成形品の耐衝撃性

が充分ではなく、またウェルド外観、シボ面での低光沢性が不充分となり、0.35を超えるとウェルド外観が不良となり、かつシボ面での低光沢性が不充分である上、フローマークや色ムラが発生しやすく、しかも剛性が不充分となる。外観、シボ面での低光沢性、耐衝撃性及び剛性などのバランスの面から、好ましい(イ)成分量/[(イ)成分量+(ロ)成分量及び(ハ)成分量]重量比は0.05~0.30の範囲であり、特に0.07~0.25の範囲が好適である。

【0011】さらに、該(A)成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物は、温度230℃、荷重2.16kgfの条件で測定したメルトインデックス(MI)が1~100g/10分の範囲にあるものが好ましい。このMIが1g/10分未満では流動性が低くて成形性が悪く、また100g/10分を超えると成形品の機械物性が低下する。成形性及び機械物性のバランスの面から、より好ましいMIは5~70g/10分、特に好ましくは10~40g/10分の範囲である。なお、このMIはJIS K-7210に準拠して求めた値である。この(A)成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物は、前記条件を満たすものであればよく、特に制限されず、例えばプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物であってもよく、また結晶性ポリプロピレン及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物100重量部に対して、非晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体エラストマーなどの熱可塑性エラストマー類及び/又はポリエチレン系樹脂類を0.5~50重量部程度の割合で含有させたものであってもよい。上記プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物は、主として、プロピレン単独重合体又はエチレン単位の含有量が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体からなる結晶部と、エチレン単位の含有量が比較的多いエチレン-プロピレンランダム共重合体からなる非晶部とから構成されている組成物である。また、このプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物は、上記結晶部又は非晶部がブテン-1などの他の $\alpha$ -オレフィン単位を適当な割合で含有するものであってもよい。このプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物は、通常エチレン単位含有量が3~30重量%である。この含有量が3重量%未満では、得られる成形品はウェルド外観が不良で、かつシボ面での低光沢性及び耐衝撃性が不充分である。ウェルド外観、シボ面での低光沢性及び耐衝撃性などの面から、好ましいエチレン単位含有量は4~25重量%であり、特に5~20重量%の範囲が好適である。

【0012】(A)成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物の製造方法については、前記要件を満たす結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物が得られる方法であればよく、特に制限されず、様々な方法が挙げられる。例えば、別々に重合して得られた各成分をブレンドする方法、あるいは、次に示すように、(a)(i)

マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる (i) 結晶性ポリオレフィンから構成される固体成分と、

(b) 有機アルミニウム化合物と、通常用いられる

(c) 電子供与性化合物とからなる触媒系の存在下、多段重合を行い、プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物を製造する方法などがある。次に、多段重合法によるプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物の製造方法について説明する。

【0013】この多段重合に用いられる触媒系において、前記 (a) 固体成分は、(i) 成分のマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分と、必要に応じて用いられる (ii) 成分の結晶性ポリオレフィンとから構成されている。該 (i) 成分の固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分とするものであって、マグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させることによって調製することができる。なおこの場合、ハロゲン原子は、ハロゲン化合物としてマグネシウム化合物及び／又はチタン化合物などに含まれる。該マグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウムジクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドあるいは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物等などの反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。またこれらのマグネシウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】また、マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとハロゲンとアルコールとの反応生成物を用いることもできる。この際用いられる金属マグネシウムは特に制限はなく、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば、顆粒状、リボン状、粉末状などのものを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に制限はないが、表面に酸化マグネシウムなどの被膜が生成されていないものが好ましい。さらに、アルコールとしては任意のものをを用いることができるが、炭素数1～6の低級アルコールを用いることが好ましく、特に、エタノールは触媒性能の発現を著しく向上させる固体触媒成分を与えるので好適である。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成さ

れるので、含水量が1重量%以下、特に2000ppm以下のアルコールを用いることが好ましく、水分は少なければ少ないほど有利である。

【0015】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の種類に制限はなく、ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子をその分子中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。これらの状態、形状、粒度などは特に限定されず、任意のものでよく、例えば、アルコール系溶媒（例えば、エタノール）中の溶液の形で用いることができる。アルコールの使用量は、金属マグネシウム1モルに対して2～100モル、好ましくは5～50モルの範囲で選ばれる。アルコール量が多すぎると、モルフォロジーの良好なマグネシウム化合物が得られにくい傾向がみられ、少ない場合は、金属マグネシウムとの反応が円滑に行われなくなるおそれがある。

【0016】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物は通常、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン原子として0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上の割合で用いられる。0.0001グラム原子未満では、得られたマグネシウム化合物を粉砕することなく用いた場合、担持量、活性、立体規則性、生成ポリマーのモルフォロジーなどが低下し、粉砕処理が不可欠なものとなり好ましくない。また、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、得られるマグネシウム化合物の粒径を任意にコントロールすることが可能である。

【0017】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを、還流下で、水素ガスの発生が認められなくなるまで、通常約20～30時間反応させて所望のマグネシウム化合物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合には、アルコール中に金属マグネシウム及び固体状のヨウ素を投入したのち、加熱し還流する方法、アルコール中に金属マグネシウム及びヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法、金属マグネシウムを含むアルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、例えば窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒（例えば、n-ヘキサンなどの飽和炭化水素）を用いて行うことが好ましい。金属マグネシウム、アルコール、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の投入については、最初からそれぞれ全量を反応槽に投入

しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。

【0018】このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。さらには、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去したのち、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。こうして得たマグネシウム化合物を、次の固体触媒成分の調製に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、またろ別後へブタンなどの不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られたマグネシウム化合物は、粉碎あるいは粒度分布を揃えるための分級操作をすることなく次工程に用いることができる。

【0019】また、該チタン化合物としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ $n$ -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ $n$ -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、 $n$ -ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ $n$ -ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ $n$ -ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】そして、電子供与体としては、後で(c)成分の電子供与性化合物として例示するものを用いることができる。該(i)固体触媒成分の調製は、公知の方

法(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報)で行うことができる。

【0021】このようにして調製された(i)固体触媒成分の組成は通常、マグネシウム/チタン原子比が2～100、ハロゲン/チタン原子比が5～100、電子供与体/チタンモル比が0.1～10の範囲にある。また、

(a) 固体成分の調製において必要に応じて用いられる(ii)成分の結晶性ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンから得られる結晶性ポリオレフィンが挙げられる。この結晶性ポリオレフィンは、(1)前記(i)固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる電子供与性化合物とを組み合わせたものの存在下に、プロピレンを予備重合させる方法(予備重合法)、(2)粒径の揃った結晶性ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性パウダーに、前記(i)固体触媒成分と必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物(融点100℃以上)とを分散させる方法(分散法)、(3)上記(1)の方法と(2)の方法とを組み合わせる方法などを用いることにより得ることができる。

【0022】前記(1)の予備重合法においては、アルミニウム/チタン原子比は通常0.1～100、好ましくは0.5～5の範囲で選ばれ、また電子供与化合物/チタンのモル比は0～50、好ましくは0.1～2の範囲で選ばれる。

(a) 固体成分における、(i)固体触媒成分と(ii)結晶性ポリオレフィンとの割合については、(i)成分に対する(ii)成分の重量比が通常、0.03～200、好ましくは0.10～50の範囲になるように選ばれる。次に、(b)成分として用いられ有機アルミニウム化合物としては、一般式(I)



〔式中、 $R^1$ は炭素数3～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基、Xはハロゲン原子、pは1～3の数を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。例えば、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使

用することができる。これらのアルミニウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】さらに、該触媒には、通常(c)成分として電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する化合物であり、基本的にはプロピレンの重合において、規則性の向上性能を有するものが考えられる。このような電子供与性化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類、アゾ化合物などを挙げることができる。

【0024】例えば、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、モノメチルフタレート、モノエチルフタレート、モノプロピルフタレート、モノブチルフタレート、モノイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、モノメチルテレフタレート、モノエチルテレフタレート、モノプロピルテレフタレート、モノブチルテレフタレート、モノイソブチルテレフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、メチルエチルフタレート、メチルイソブチルフタレート、メチルプロピルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、エチルブチルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、エチルブチルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレート、プロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸エス

テル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、*p*-ブトキシ安息香酸エチル、*o*-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチルなどのモノエステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどのエステル類、安息香酸、*p*-オキシ安息香酸などの有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水*p*-トルイル酸などの酸無水物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどのケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、トルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどのアルデヒド類、アセチルクロリド、アセチルブロミド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、シクロヘキサンカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオレイルジクロリド、ヘキサジオレイルジクロリド、シクロヘキサジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどの酸ハロゲン化物類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、イソプロピルメチルエーテル、イソプロピルエチルエーテル、*t*-ブチルエチルエーテル、*t*-ブチル-*n*-プロピルエーテル、*t*-ブチル-*n*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、*t*-アミルエチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、*N*、*N*'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミンなどの



アミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-エチルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)などのアゾ結合に立体障害置換基が結合してなるアゾ化合物などが挙げられる。

【0025】これらの中で有機ケイ素化合物、エステル類、ケトン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類が好ましく、特に、ジフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸のアルキルエステルなどが好適である。これらの電子供与性化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】触媒系の各成分の使用量については、

(a) 固体成分はチタン原子に換算して反応容積1リットル当たり、通常0.0005~1モルの範囲になるような量が用いられる。また、(b) 有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子の比が、通常1~3000、好ましくは40~800になるような量が用いられ、この量が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分になるおそれがある。以上、チーグラー系の固体触媒を用いる場合について、詳しく述べたが、触媒としては近年注目されているメタロセン系の触媒を用いることもできる。

(A) 成分として用いる結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物は、各種の方法で得ることができるが、例えば前記した触媒系の存在下、多段重合によって製造することができる。多段重合における重合順序、及び重合段数は任意に選ぶことができる。例えば、最初の重合(第一段重合)は結晶性ポリプロピレン系重合体が得られるようにプロピレンの単独重合又は共重合(2重量%以下のエチレンや他のオレフィンを含む)を行い、第二段以降でエチレンとプロピレンとのランダム共重合やエチレンとプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンやポリエンとのランダム共重合を行うことができる。ここで、他の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状 $\alpha$ -オレフィン、3-メチルブテン-1; 4-メチルペンテン-1などの分岐状 $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリエンとしては、例えばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物を製造する場合、その重合条件としては、前記した

ように、結晶部〔(ハ)成分〕の緩和時間 $\tau$ が0.01~0.35秒、好ましくは0.02~0.30秒、より好ましくは0.02~0.25秒に、かつ分子量分布指数(PDI)が1~18、好ましくは2~16、より好ましくは2~14となるように、また、非晶部〔(イ)成分〕の極限粘度 $[\eta]$ が2.0~10デシリットル/g、好ましくは2.2~9.0デシリットル/g、より好ましくは2.4~8.0デシリットル/gとなるように選択すればよい。

【0028】気相重合により重合を行う場合、プロピレンの単独重合段階については、重合圧力は通常1~200kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは1~100kg/cm<sup>2</sup>G、重合温度は通常40~100℃、好ましくは50~90℃の範囲で適宜選ばれる。また、エチレン-プロピレン共重合段階やエチレン-プロピレン-他の $\alpha$ -オレフィンやポリエン共重合段階については、重合圧力は通常1~150kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは1~100kg/cm<sup>2</sup>G、重合温度は通常30~100℃、好ましくは30~80℃の範囲で適宜選ばれる。いずれの段階においても、重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば、重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。重合時間は5分~10時間程度で適宜選ばれる。

【0029】重合に際しては、触媒系を構成する各成分、すなわち、(a)~(c)成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにモノマーを導入し、重合を開始してもよいし、接触後0.2~3時間程度熟成させたのち、モノマーを導入してもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やオレフィンなどに懸濁して供給することができる。特に、結晶性のポリプロピレンの重合段階において、重合の均一性を確保し、得られる重合体の均一性、すなわち分子量分布が広くなならないような触媒、重合条件を選択することが好ましい。重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるモノマーなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよい。また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することもできる。本発明の樹脂組成物においては、この(A)成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望によりポリエチレン系樹脂などの他の熱可塑性樹脂やゴム状弾性体を含わせてもよい。

【0030】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、(B)成分として無機充填剤が用いられる。この無機充填剤としては、例えばシリカ、ケイ藻土、バリウム

フェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石パルーンなどの酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーナイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウムなどの硫酸塩又は亜硫酸塩、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスパルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイトなどのケイ酸塩、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球などの炭素類や、硫化モリブデン、ポロン繊維、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、マグネシウムオキシサルフェイト繊維、各種金属繊維などを挙げることができる。これらの無機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウムウイスキー、ガラス繊維が好ましく、特にタルクが好ましい。このタルクの大きさとしては、得られる成形品の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウエルド外観、光沢ムラなどの物性等の点から、平均粒径 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ で、平均アスペクト比が4以上のものが好適である。特に加工粉砕法によって得られたものが、物性、剛性などの点でとりわけ好ましい。

【0031】本発明の樹脂組成物において、前記(A)成分の結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物と

(B)成分の無機充填剤との配合割合は、(A)成分が50～100重量%及び(B)成分が50～0重量%の範囲で選定される。(B)成分は低光沢性、ウエルド外観等の改善のためには特に配合する必要はないが、剛性、塗装性を改良するためには1～50重量%、好ましくは5～40重量%含有することが望ましい。(B)成分の含有量が1重量%未満では得られる成形品は剛性などの機械物性が不充分であり、また50重量%を超えるとウエルド外観が不良となり、かつフローマークなどが発生しやすい上、耐衝撃性及び成形性が低下する。外観、剛性、耐衝撃性、成形性などのバランスの面から、

(A)成分と(B)成分の好ましい配合割合は、(A)成分が60～95重量%及び(B)成分が40～5重量%の範囲であり、特に(A)成分が65～90重量%及び(B)成分が35～10重量%の範囲が好適である。本発明の樹脂組成物においては、所望により、顔料、核剤、耐候剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤などの公知の添加剤を配合することができる。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の調製方法については特に制限はなく、例えば前記(A)成分、(B)成分及び必要に応じて用いられる添加成分を、一軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、ニーダ、ロールなどを用いて熔融混練する方法等を採用できる。本発明の自動車用内装部材は、このようにして得られたポリプロピレン系

樹脂組成物を、公知の射出成形法(射出圧縮成形法、ガス注入射出成形法を含む)で成形することにより、得ることができる。

#### 【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0033】製造例1

##### (1) マグネシウム化合物の調製

10 内容積500リットルの攪拌機付き反応槽を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール約97.2kg、ヨウ素640g及び金属マグネシウム6.4kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物(固体生成物)を得た。

##### (2) 固体触媒成分の調製

20 窒素ガスで十分に置換した内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に、上記(1)で得られたマグネシウム化合物(粉碎していないもの)30kg、精製ヘプタン150リットル、四塩化珪素4.5リットル及びフタル酸ジエチル4.3リットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110℃で2時間反応させたのち、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン228リットルを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

##### 【0034】(3) 重合前処理

30 内容積500リットルの攪拌翼付き反応槽に、n-ヘプタン230リットルを投入し、さらに、前記(2)で得られた固体触媒成分25kgを加え、次いで、この固体触媒成分中のチタン(Ti)1モルに対し、トリエチルアルミニウムを0.6モル及びシクロヘキシルメチルジメトキシシランを0.4モルの割合で加えたのち、プロピレンをプロピレン分圧で0.3kg/cm<sup>2</sup>Gになるまで導入し、25℃で4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分をn-ヘプタンで数回洗浄し、二酸化炭素を供給し24時間攪拌した。

##### 【0035】(4) プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(PB-1)の製造

40 まず、前段として内容積200リットルの攪拌翼付き重合槽(ホモ重合槽)に、上記(3)の処理済の固体触媒成分をTi原子に換算して3ミリモル/hrで、トリエチルアルミニウムを400ミリモル/hrで、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを100ミリモル/hrでそれぞれ供給し、重合温度80℃、プロピレン圧力28kg/cm<sup>2</sup>Gで反応させた。この際、所定の分子量(メルトインデックス(MI)を指標とする)になるように水素ガスを供給した。次に、ホモ重合槽から連続的にパウダーを抜き出し、類似のランダム共重合槽へ移送

17

した。このランダム共重合槽では後段として、重合温度55℃においてプロピレン及びエチレンを供給し、圧力15 kg/cm<sup>2</sup> Gでランダム共重合を実施した。この時、所定のエチレン含量になるように、プロピレンとエチレンの供給比を調整した。ランダム共重合槽から連続的に抜き出したパウダーを造粒してペレットを得た。このペレットのMIは15 g/10分であった。なお、前段重合で得られたホモ重合体パウダーのMIは22 g/10分であった。

【0036】(5) 結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物の調製

上記(4)で得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(PB-1)95重量部に、EPR〔エチレン-プロピレン共重合体エラストマー、プロピレン単位含有量:23重量%、MI:0.8 g/10分(230℃, 2.16 kgf)〕を5重量部配合し、結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物を調製した。このものについて、本文に記載した方法に従って、第1表に示す項目を測定し、その結果も第1表に示した。

【0037】製造例2~5

製造例1-(4)において、重合条件を一部変更した以外は、製造例1-(4)に準じて実施し、プロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(PB-2~5)を得た。各共重合体組成物のMIは次のとおりである。

PB-2: 12 g/10分(20 g/10分)

PB-3: 24 g/10分(30 g/10分)

PB-4: 42 g/10分(60 g/10分)

PB-5: 31 g/10分(50 g/10分)

なお、( )内は前段重合で得られたホモ重合体パウダ\*

18

\*一のMIである。このようにして得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(PB-2~5)95重量部に、第1表に示すようにEPR(前出)又はHDPE〔高密度ポリエチレン、密度:0.968 g/cm<sup>3</sup>, MI:5.3 g/10分(190℃, 2.16 kgf)〕を5重量部配合し、結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物を調製した。このものについて、本文に記載した方法に従って、第1表に示す項目を測定し、その結果も第1表に示した。

10 【0038】比較製造例1~6

市販のプロピレン-エチレンブロック共重合体組成物(PBX-1~6)、EPR(前出)及びHDPE(前出)を用い、第1表に示す配合割合で、結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物を調製した。このものについて、本文に記載した方法に従って、第1表に示す項目を測定し、その結果を第1表に示した。

PBX-1: 出光石油化学(株)製、商品名 出光ポリプロJ750H

20 PBX-2: 出光石油化学(株)製、商品名 出光ポリプロJ785H

PBX-3: 出光石油化学(株)製、商品名 出光ポリプロJ950H

PBX-4: 出光石油化学(株)製、商品名 出光ポリプロJ3050H

PBX-5: 市販品

PBX-6: 市販品

【0039】

【表1】

第 1 表 - 1

		結晶性 P P 含有組成物				M I ( g/10分)
		共重合体組成物		添加樹脂		
		種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	
製 造 例	1	PB-1	9 5	EPR	5	1 3
	2	PB-2	9 5	EPR	5	1 2
	3	PB-3	9 5	EPR	5	1 9
	4	PB-4	9 5	HDPE	5	3 4
	5	PB-5	9 5	HDPE	5	2 9
比 較 製 造 例	1	PBX-1	9 5	EPR	5	9
	2	PBX-2	9 5	EPR	5	8
	3	PBX-3	9 5	EPR	5	1 7
	4	PBX-4	9 5	HDPE	5	3 1
	5	PBX-5	9 5	HDPE	5	3 5
	6	PBX-6	9 5	EPR	5	1 4

【注】

EPR: エチレン-プロピレン共重合体エラストマー、

プロピレン単位含有量 23重量%, M10.8g/10分

(230℃, 2.16kgf)

HDPE: 高密度ポリエチレン、密度0.968g/cm<sup>3</sup>, M15.3g/10分

(190℃, 2.16kgf)

結晶性 P P 含有組成物: 結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物

【0040】

【表2】

第 1 表 - 2

		昇 温 分 別 (ODCB)				
		30℃可溶分		30℃を超え 105℃以下の 可溶分比率 (重量%)	105℃不溶分	
		比率 (重量%)	( $\eta$ ) (dl/g)		比率 (重量%)	緩和時間 $\tau$ (秒)
製 造 例	1	20	3.0	3	77	0.17
	2	19	2.7	3	78	0.17
	3	19	2.7	3	78	0.15
	4	13	2.7	7	80	0.13
	5	9	4.0	7	84	0.14
比 較 製 造 例	1	18	2.5	3	79	0.36
	2	18	3.6	2	79	0.43
	3	19	2.6	2	79	0.32
	4	13	2.6	7	80	0.28
	5	13	1.8	7	80	0.12
	6	17	4.7	3	80	0.36

【0041】

【表3】

第 1 表 - 3

		昇 温 分 別 ( O D C B )	
		1 0 5 ℃ 不 溶 分	
		分子畳分布指数 ( P D I )	アイソタクチック ペンタッド分率 (%)
製 造 例	1	8	9 5
	2	9	9 5
	3	8	9 5
	4	9	9 5
	5	8	9 5
比 較 製 造 例	1	2 1	9 5
	2	3 6	9 6
	3	2 1	9 5
	4	2 0	9 5
	5	8	9 6
	6	2 5	9 3

## 【0042】実施例1

製造例1で得られた結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物100重量部に対して、タルク〔平均粒子径：3.5 $\mu$ m（レーザー法）、平均アスペクト比：5〕30重量部を添加し、二軸混練機（2FCM）で混練して成形材料を調製したのち、射出成形機により、樹脂温度220℃、金型温度45℃、成形サイクル100秒の条件で長さ1350mm、高さ300mm、奥行き400mm、厚み3.5mmの自動車用インストルメントパネル〔表面シボ面〕を成形すると共に、外観評価用成形品〔図1〕、およびテストピース（75×75×3mm）を作成して、物性を下記の要領で評価した。評価結果を第2表に示す。

## 【0043】〔テストピースの評価〕

## (1) 曲げ弾性率（23℃）

JIS K-7203に準拠して求めた。

## (2) アイゾット衝撃強度（23℃）

JIS K-7110に準拠して求めた。

## (3) デュポン衝撃値（-30℃）

\* 40

\* 試験片；75×75×3mmの板

## 【0044】〔外観評価用成形品の評価〕

## (4) 成形品の光沢度（シボ面、平面）

JIS K-7105に準拠して求めた。

## (5) ウエルド外観（成形品平面部のブラックラインを評価）

目視により、次の基準により評価した。

◎：ウエルド部が識別できない。

○：ウエルド部がほとんど識別できない。

10 △：ウエルド部が若干識別できる。

×：ウエルド部がかなり目立つ。

## 【0045】〔インストルメントパネルの評価〕

## (6) シボ面光沢度

JIS K-7105に準拠して求め、3箇所の平均値で表した。

## (7) ウエルド外観

目視により観察し、ウエルドの目立ちやすい発生箇所でも、ほとんど目立たない場合を合格、かなり目立つ場合を不合格とした。

20 (8) フローマーク

目視観察により、フローマークが識別できない場合を合格とした。

## 【0046】実施例2～5及び比較例1～6

第2表に示す結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物とタルクを用い、実施例1と同様にして成形材料を調製したのち、外観評価用成形品を作成し、成形品の光沢度及びウエルド外観を評価した。また、比較例2では、上記外観評価用成形品を作成すると共に、実施例1と同様にして自動車用インストルメントパネル〔表面シボ面〕及びテストピース（75×75×3mm）を作成し、それぞれについても物性を評価した。これらの結果を第2表に示す。

## 【0047】実施例6及び比較例7

第2表に示す結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物のみを用い（タルク無添加）、実施例1と同様にして外観評価用成形品を作成し、成形品の光沢度及びウエルド外観を評価した。その結果を第2表に示す。

## 【0048】

## 【表4】

第 2 表 - 1

		結晶性PP 含有組成物の 種類	一般物性 (テストピース)		
			曲げ弾性率 (23℃) (MPa)	アイソット衝撃 強度 (23℃) (kJ/m <sup>2</sup> )	デュボン衝撃値 (-30℃) (kg・cm)
実 施 例	1	製造例 1	2900	20	220
	2	製造例 2	—	—	—
	3	製造例 3	—	—	—
	4	製造例 4	—	—	—
	5	製造例 5	—	—	—
	6	製造例 1	—	—	—
比 較 例	1	比較製造例 1	—	—	—
	2	比較製造例 2	3200	10	100
	3	比較製造例 3	—	—	—
	4	比較製造例 4	—	—	—
	5	比較製造例 5	—	—	—
	6	比較製造例 6	—	—	—
	7	比較製造例 1	—	—	—

【0049】

【表5】

第 2 表 - 2

		外観評価用成形品			インストルメントパネル		
		光沢度 (%)		ウエルド 外観	シボ面 光沢度 (%)	ウエルド 外観	フロー マーク
		シボ面	平面				
実 施 例	1	2.1	9.2	△~○	2.2	合格	合格
	2	2.2	9.0	△	—	—	—
	3	2.0	9.7	△	—	—	—
	4	2.1	11	△~○	—	—	—
	5	1.9	7.3	○	—	—	—
	6	2.6	5.2	◎	—	—	—
比 較 例	1	2.4	15	×	—	—	—
	2	2.9	14	×	3.2	不合格	合格
	3	2.9	16	×~△	—	—	—
	4	3.0	18	×~△	—	—	—
	5	3.0	24	×~△	—	—	—
	6	2.6	15	×~△	—	—	—
	7	3.8	47	△~○	—	—	—

【0050】 (注) 実施例6及び比較例7はタルク無添加、その他は結晶性ポリプロピレン系重合体含有組成物100重量部に、タルク30重量部を添加した。

【0051】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性と剛性のバランスに優れる上、ウエルド外観などの外観性能が良好で、かつ低光沢性を有し、艶消\*50

\*し塗装の省略化が可能な自動車用内装部材の成形に好適であって、例えば耐候性を付与するために艶消し塗装が施されているABS樹脂の代替品としても使用することができる。

【0052】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例における外観評価用成形品の

概要図である。なお、成形品の表面はシボ面であり、裏面は平面である。

【符合の説明】

1 ウエルドライン

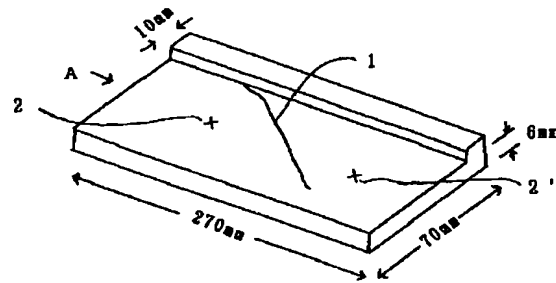
\* 2 光沢度測定点

2' 光沢度測定点

A ゲート

\*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 飯田 信

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内